

ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫЕ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТЫ
КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
АМИНОЭТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2016 г. В. И. Корнев, Гусун Файди Алабдулла, Т. Н. Кропачева, Е. В. Батуева

Удмуртский государственный университет, Ижевск

E-mail: nah@uni.udm.ru

Поступила в редакцию 09.07.2015 г.

Методом абсорбционной спектрофотометрии изучено комплексобразование в системе Co(II)–Ni(II)–аминоэтановая кислота (HGly)–ЭДТА (H₄Edta) при различных мольных соотношениях компонентов. Математическим моделированием зависимостей $A = f(\text{pH})$ установлено, что в зависимости от соотношения реагентов и кислотности среды происходит образование двух-, трех- и четырехъядерных гетерополиядерных комплексов состава $[(\text{CoGly})\text{Edta}(\text{NiGly})]^{2-}$, $[(\text{CoGly})_2\text{Edta}(\text{NiGly})]^{4-}$, $[(\text{CoGly})_3\text{Edta}(\text{NiGly})]^{6-}$, $[(\text{CoGly})_2\text{Edta}(\text{NiGly})_2]^{4-}$, $[(\text{CoGly})_3\text{Edta}(\text{NiGly})_2]^{6-}$, доля накопления которых при оптимальных значениях pH достигает 80–100%. Рассчитаны константы равновесия реакций образования этих комплексов и полные константы их устойчивости, сделано предположение о структуре комплексов.

DOI: 10.7868/S0044457X1605010X

Изучение закономерностей образования гетерополиядерных комплексов является одной из новых проблем координационной химии. Особый интерес представляют системы, в которых в состав комплекса входят несколько различных ионов металлов и несколько объемных органических лигандов. В этом случае возникают вопросы взаимного влияния металлов и лигандов и их совместимости в координационной сфере. В таких системах наряду с моноядерными гетерополиядерными комплексами могут образовываться полиядерные гетерополиядерные комплексы, это обусловлено тем, что полидентатный лиганд не реализует полностью свою донорную способность во внутренней координационной сфере одного центрального иона-комплексобразователя. Именно поэтому моноядерный комплекс выступает в качестве своеобразного металлохелатного лиганда, способного координировать второй ион металла той же или иной природы.

В настоящей работе детально исследованы координационные равновесия образования полиядерных гетерополиядерных комплексов Co(II) и Ni(II) с этилендиаминтетрауксусной (ЭДТА, H₄Edta) и аминокислотами (глицин, HGly). Литературные сведения по данному вопросу отсутствуют, за исключением работы [1], в которой при изучении комплексобразования в системе Co(II)–Ni(II)–HGly–ЭДТА было установлено образование комплекса состава $[(\text{CoGly})_2\text{Edta}(\text{NiGly})]^{4-}$ ($\lg \beta = 36.66$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование процессов комплексобразования проводили спектрофотометрическим методом. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-2000 с использованием специально изготовленной установки для спектрофотометрического титрования с кварцевыми стеклами ($l = 1$ см). Эта установка позволяет одновременно определять величину pH и оптическую плотность раствора. Длины волн устанавливали в области 300–1000 нм с погрешностью ± 0.1 нм. Активность ионов водорода измеряли на ионнометре И-160 с использованием рабочего электрода ЭС-10601/7 и электрода сравнения ЭСР-10101. Требуемое значение pH растворов создавали растворами NaOH и HClO₄ (ч. д. а.). Постоянство ионной силы ($I = 0.5$) поддерживали раствором NaClO₄ (ч. д. а.). Исследования проводили при комнатной температуре (20 ± 2)°C. Растворы сульфатов Co(II) и Ni(II) готовили растворением солей M₂SO₄ · 7H₂O в воде; точную концентрацию ионов металлов(II) в полученном растворе устанавливали комплексонометрически. Растворы ЭДТА и аминокислоты готовили растворением препаратов (х. ч.) в дистиллированной воде. Математическую обработку результатов проводили с помощью программ CPRESS [2] и НурСпекс [3]. Модели комплексов были построены с помощью программы ACD/Labs [4].

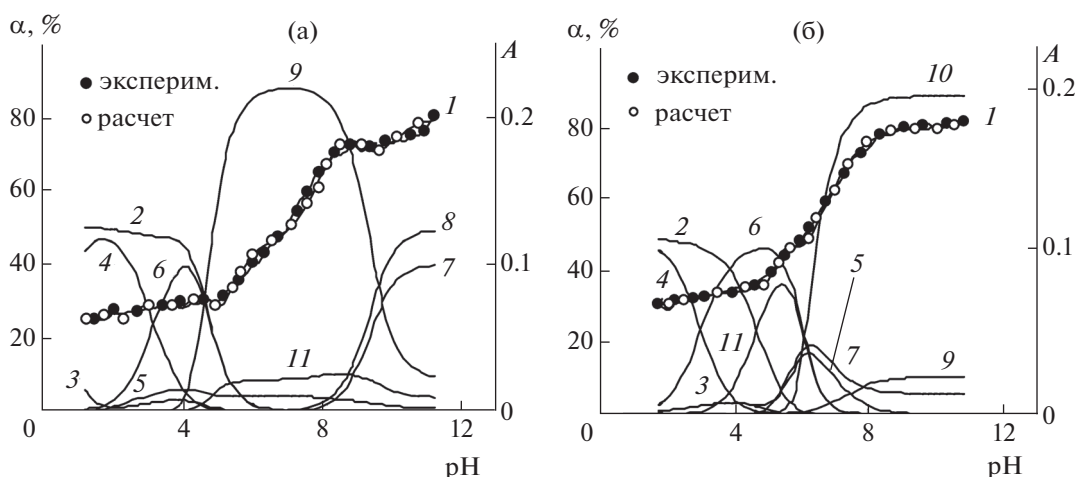


Рис. 1. Зависимость долей накопления комплексов (α) и оптической плотности (A) от pH в системе Co(II)–Ni(II)–HGly–Edta при соотношении 1 : 1 : 2 : 1 (а) и 1 : 1 : 4 : 1 (б): $A = f(\text{pH})$ (1), Co^{2+} (2), Ni^{2+} (3), $[\text{NiH}_2\text{Edta}]^-$ (4), $[\text{CoEdta}]^{2-}$ (5), $[\text{NiEdta}]^{2-}$ (6), $[\text{NiGly}_3]^-$ (7), $[\text{CoGlyEdta}]^{3-}$ (8), $[(\text{CoGly})\text{Edta}(\text{NiGly})]^{2-}$ (9), $[(\text{CoGly}_2)\text{Edta}(\text{NiGly}_2)]^{4-}$ (10), $[\text{NiGly}_2]$ (11). $C_{\text{Co}^{2+}} = C_{\text{Ni}^{2+}} = 1.25 \times 10^{-2}$ моль/л, $\lambda = 490$ нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

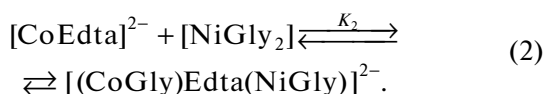
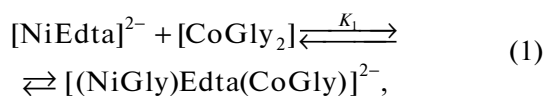
Исследование координационных равновесий в системах, содержащих различные гидроксокомплексы металлов(II) и различные протонированные формы лигандов, представляет собой сложную задачу. Поскольку результаты моделирования зависят от того, каким набором частиц описывается система, выбор правильного набора комплексных форм имеет принципиальное значение. В используемых нами программах вопрос о целесообразности учета той или иной комплексной формы металла или лиганда решался на основе минимизации критерия Фишера, учитывающего расхождение между экспериментальными и расчетными значениями оптической плотности (A) для каждого измеряемого значения. Используемые в настоящей работе программы с достаточной достоверностью позволяют оценить параметры равновесной системы, их стехиометрию, а также рассчитать константы равновесия реакций образования и константы устойчивости комплексов. При описании протолитических и координационных равновесий в растворе использовали следующие литературные значения: константы мономерного гидролиза кобальта(II) и никеля(II) [5], константы диссоциации и протонирования ЭДТА [6], константы диссоциации аминокснатовой кислоты [5].

Моделирование равновесий в соответствии с выбранной моделью комплексообразования проводили путем анализа электронных спектров поглощения (ЭСП), на основании которых были получены кривые $A = f(\text{pH})$ для различных длин волн. Во всех случаях рассмотрение зависимостей

$A = f(\lambda)$ и $A = f(\text{pH})$ показало, что в каждой из изученных систем необходимо учитывать образование гетеролигандных полиядерных комплексов. В ходе расчетов рассматривали несколько моделей, состоящих из различных наборов частиц: $[\text{M}(\text{OH})_j]^{2-j}$ ($j = 0-3$), $[\text{H}_i\text{Edta}]^{i-4}$ ($i = 0-6$), $[\text{MH}_i\text{Edta}]^{i-2}$ ($i = 0-2$), $[\text{M}(\text{OH})_j\text{Edta}]^{(j+2)-}$ ($j = 0-1$), $[\text{MGly}_n]^{2-n}$ ($n = 1-3$) и $[\text{M}_m\text{Gly}_n\text{Edta}]^{2m-}$ ($m = 2-4$, $n = 2-8$).

Состав комплексов, образующихся в системах Co(II)–Ni(II)–HGly–ЭДТА, а также характер координационных равновесий зависят не только от кислотности среды, но и от концентрационных соотношений компонентов системы.

При мольном соотношении компонентов 1 : 1 : 2 : 1 в кислой среде при $\text{pH} < 4$ в растворе в основном существуют незакомплексованные ионы Co^{2+} и моноядерные этилендиаминтетраацетаты металлов (рис. 1а). В области $4 < \text{pH} < 8$ в системе формируются гетеродвухъядерные комплексы, которые могут образоваться из различных исходных комплексов. Например, если в качестве реагирующих компонентов взять $[\text{MEdta}]^{2-}$ и глицинат Co(II) или Ni(II) состава $[\text{MGly}_2]$, возможны следующие реакции:



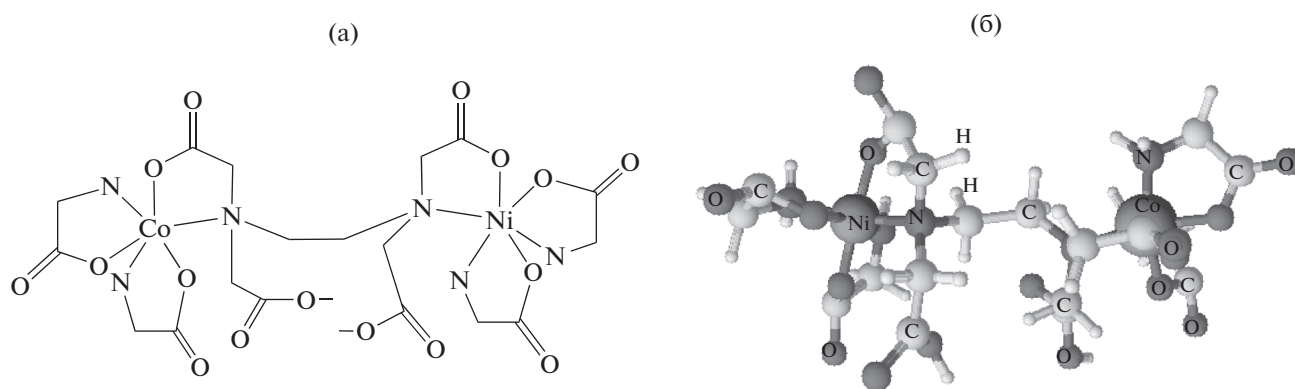


Рис. 2. Предполагаемое строение (а) и 3D-модель (б) комплекса $[(\text{CoGly})_2\text{Edta}(\text{NiGly})_2]^{4-}$.

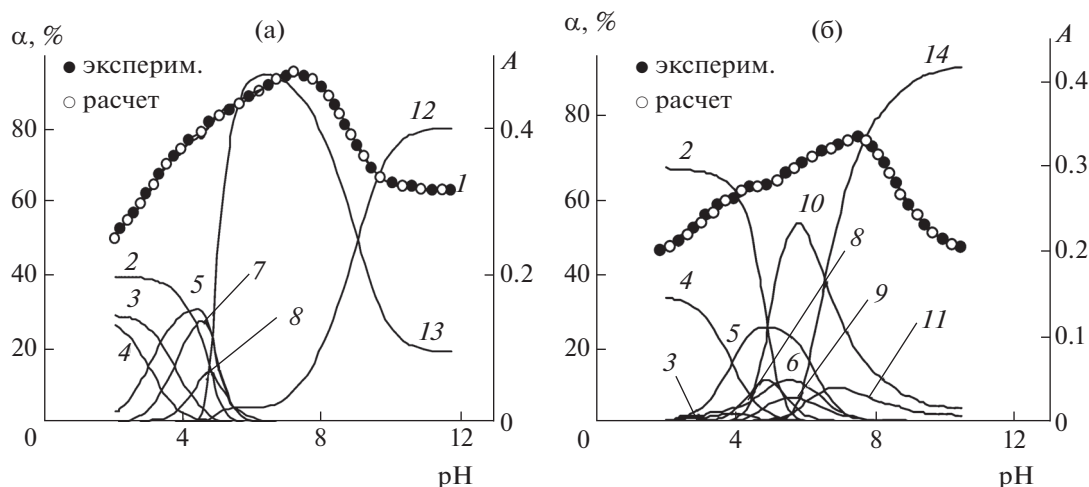
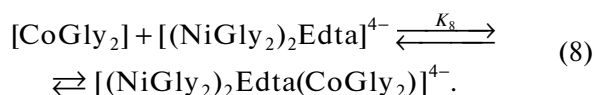


Рис. 3. Зависимость долей накопления комплексов (α) и оптической плотности (A) от pH в системе Co(II)–Ni(II)–HGly–ЭДТА при соотношении составов 1 : 2 : 6 : 1 (а) и 2 : 1 : 6 : 1 (б): $A = f(\text{pH})$ (1), Co^{2+} (2), Ni^{2+} (3), $[\text{NiHEDta}]^-$ (4), $[\text{NiEdta}]^{2-}$ (5), $[\text{CoEdta}]^{2-}$ (6), $[\text{NiGly}]^+$ (7), $[\text{CoGly}]^+$ (8), $[\text{NiGly}_2]$ (9), $[\text{CoGly}_2]$ (10), $[\text{CoGlyEdta}]^{3-}$ (11), $[(\text{NiGly}_2)_2\text{Edta}]^{4-}$ (12), $[(\text{NiGly}_2)_2\text{Edta}(\text{CoGly}_2)]^{4-}$ (13), $[(\text{CoGly}_2)_2\text{Edta}(\text{NiGly}_2)]^{4-}$ (14). $C_{\text{Co}^{2+}} = 1.25 \times 10^{-2}$ моль/л (а), $C_{\text{Ni}^{2+}} = 1.25 \times 10^{-2}$ моль/л (б) $\lambda = 983$ нм.

компонентов в системе Co(II)–Ni(II)–HGly–ЭДТА, равного 1 : 2 : 6 : 1, представлены на рис. 3а.

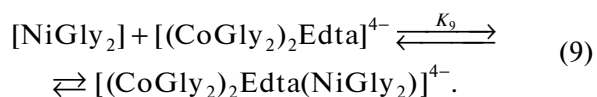
Из рисунка следует, что в кислой среде при $2 < \text{pH} < 5$ в основном преобладают мооядерные комплексы никеля(II) с ЭДТА и глицином. При $\text{pH} > 4$ образуется трехъядерный гетеролигандный комплексонат по уравнению:



Можно предположить, что ионы Ni^{2+} в трехъядерном комплексе $[(\text{NiGly}_2)_2\text{Edta}(\text{CoGly}_2)]^{4-}$ связаны между собой диаминоэтановым мостиком ЭДТА (рис. 4). Ион Co^{2+} присоединяется к комплексу за счет связывания с двумя ацетатны-

ми группами ЭДТА. Октаэдрические сферы всех ионов металлов дополнительно содержат по два остатка глицина.

Анализ ЭСП раствора, содержащего соли кобальта(II), никеля(II), глицин и ЭДТА в мольном соотношении 2 : 1 : 6 : 1, показал, что мооядерные комплексы формируются в основном в слабокислой и нейтральной средах при $2 < \text{pH} < 10$ (рис. 3б). При $\text{pH} > 5$ формируется трехъядерный гетеролигандный комплекс по уравнению:



Моделирование процессов комплексообразования в системе Co(II)–Ni(II)–HGly–ЭДТА мольного состава 2 : 2 : 8 : 1 показало, что в кислой

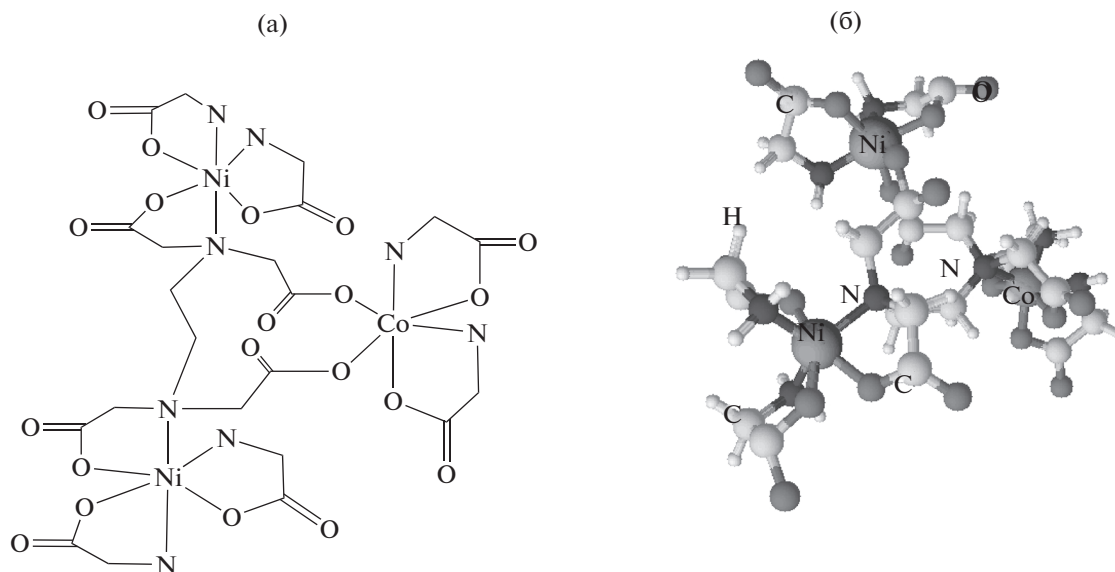
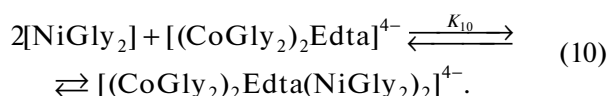


Рис. 4. Предполагаемое строение (а) и 3D-модель (б) комплекса $[(\text{NiGly})_2]_2\text{Edta}(\text{CoGly})_2]^{4-}$.

среде при $2 < \text{pH} < 8$ образуются мооядерные комплексы кобальта(II) и никеля(II) с ЭДТА и глицином. Особенностью данной системы является то, что в широком интервале $4 < \text{pH} < 10$ в растворе существует двухъядерный комплекс кобальта(II) с максимальной долей накопления около 80% (рис. 5). Четырехъядерный комплекс начинает формироваться при $\text{pH} > 6.0$ и достигает 100%-ного выхода при $\text{pH} > 9.0$. Процесс комплексообразования четырехъядерного комплекса можно представить следующим уравнением:



Октаэдрические сферы всех четырех ионов металлов в данном комплексе связаны между собой молекулой ЭДТА, которая образует по две ковалентные связи с каждым из ионов Co^{2+} и Ni^{2+} . Из них четыре связи образуются за счет карбоксильных групп ЭДТА, а еще четыре координационные связи возникают за счет двух атомов азота и двух атомов кислорода карбоксильных групп. Координационные сферы металлов дополнительно содержат по две молекулы глицина (рис. 6).

Таким образом, результаты работы показывают, что в условиях избытка катионов Co^{2+} и Ni^{2+} в растворе ЭДТА образует смешанолигандные гетерополиядерные комплексы состава $[\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Gly}_z\text{Edta}]^{2x+2y-4-z}$ ($x, y = 1, 2; z = 2, 4, 6, 8$). Это логично дополняет ранее полученные нами данные по образованию гомополиядерных комплексов ЭДТА с катионами Ni^{2+} и целым рядом низкодентатных лигандов $[\text{Ni}_y\text{L}_z\text{Edta}]^{2y-4-nz}$ ($y = 1, 2; z = 2, 4, 6, 8$) (L^{n-} – дипиридил, этилендиа-

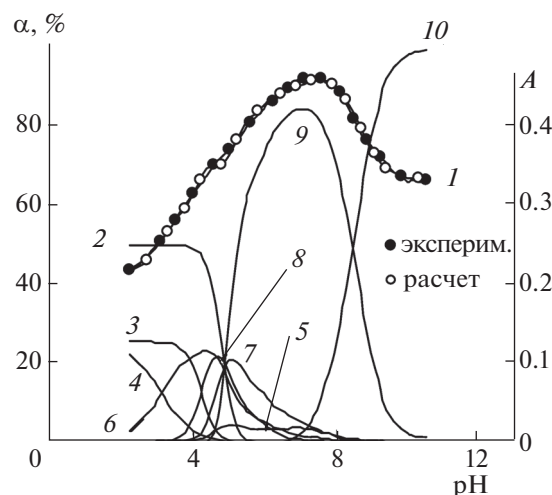


Рис. 5. Зависимость оптической плотности (A) и долей накопления (α) комплексов в системе $\text{Co}(\text{II})$ – $\text{Ni}(\text{II})$ – HGly – Edta от при соотношении $2 : 2 : 8 : 1$: $A = f(\text{pH})$ (1), Co^{2+} (2), Ni^{2+} (3), $[\text{NiHedta}]^-$ (4), $[\text{CoEdta}]^{2-}$ (5), $[\text{NiEdta}]^{2-}$ (6), $[\text{CoGly}_2]$ (7), $[\text{NiGly}_2]$ (8), $[(\text{CoGly}_2)_2\text{Edta}]^{4-}$ (9), $[(\text{CoGly}_2)_2\text{Edta}(\text{NiGly}_2)_2]^{4-}$ (10). $C_{\text{Co}^{2+}} = C_{\text{Ni}^{2+}} = 1.25 \times 10^{-2}$ моль/л, $\lambda = 983$ нм.

мин, аминокислоты, ИДА, НТА) [7–9]. В этих комплексах ЭДТА выступает как структурообразующий три- или бидентатный (по отношению к каждому катиону металла) лиганд, а дальнейшее насыщение координационной емкости катионов происходит за счет вторичных низкодентатных лигандов. Близость электронного строения и ионных радиусов Co^{2+} и Ni^{2+} обуславливает их

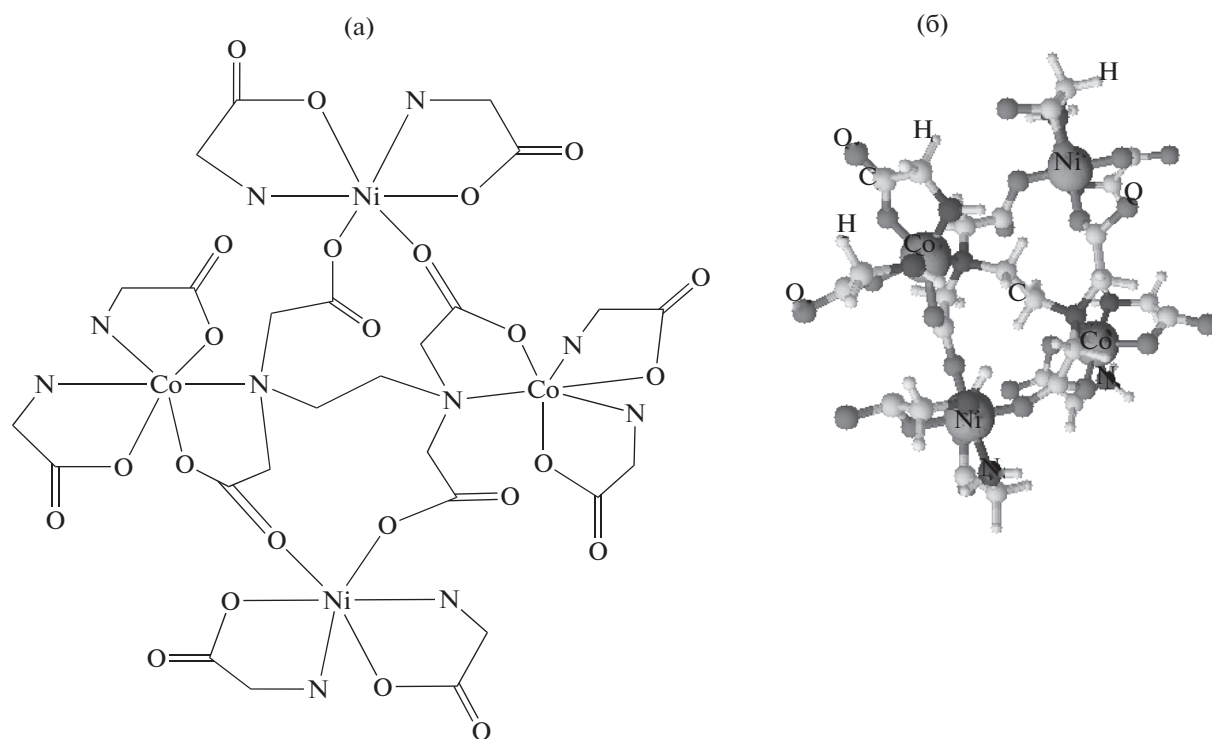


Рис. 6. Предполагаемое строение (а) и 3D-модель (б) комплекса $[(\text{CoGly})_2\text{Edta}(\text{NiGly})_2]^{4-}$.

хорошую совместимость в полиядерных комплексах ЭДТА, хотя полностью равноценная координация этих ионов в комплексах не реализуется. Роль природы вторичного лиганда в стабилизации полиядерных комплексов ЭДТА, вероятно, невелика, что доказывается широким спектром таких лигандов, входящих в состав этих комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барханова Н.Н., Дятлова Н.М., Фридман А.Я. // Журн. неорганической химии. 1973. Т. 18. № 6. С. 1489.
2. Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятков Ф.В. Полиядерные комплексы в растворах. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 1989. 288 с.
3. Gans P., Sabatini A., Vacca A. // Talanta. 1996. V. 43. № 10. P. 1739.
4. <http://www.acdlabs.com> (дата обращения 25.08.2013 г.).
5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
6. Терешин Г.С., Тананаев И.В. // Журн. аналит. химии. 1961. Т. 16. № 5. С. 523.
7. Kornev V.I., Buldakova N.S., Didik M.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 6. P. 626.
8. Kornev V.I., Buldakova N.S. // Russ. J. General. Chem. 2014. V. 84. № 8. P. 1587.
9. Корнев В.И., Булдакова Н.С. // Бутлеров. сообщ. 2013. Т. 34. № 6. С. 98.